

0)

**SINGLE LAYER TYPE ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY**

**Publication number:** JP61217050  
**Publication date:** 1986-09-26  
**Inventor:** OAKU KENICHI; NAKANO HIROSHI; AIZAWA MASAO  
**Applicant:** DAINIPPON INK & CHEMICALS  
**Classification:**  
- **international:** **G03G5/06; G03G5/06;** (IPC1-7): G03G5/06  
- **euopean:** G03G5/06H6  
**Application number:** JP19850055948 19850322  
**Priority number(s):** JP19850055948 19850322

**Report a data error here****Abstract of JP61217050**

**PURPOSE:**To provide high photosensitivity in the wavelength range of 520-900nm and to enable use by positive corona charge by forming a photosensitive layer contg. alpha-titanylphthalocyanine (TiOPc) dispersed in a binder. **CONSTITUTION:**A photosensitive layer contg. alpha-TiOPc dispersed in a binder is formed. It is preferable that the alpha-TiOPc shows strong peaks at 7.5 deg., 12.3 deg., 16.3 deg., 25.3 deg. and 28.7 deg. Bragg angle 2theta in the X-ray diffraction diagram. A superior P-type sensitive body having high sensitivity in the wide wavelength range of 520-900nm can be obtd. by forming the photosensitive layer. The sensitive body is suitable for use in a laser beam or liq. crystal printer using a light source emitting light of 700-900nm, and it is also used in an optical recording device using a light source emitting light of 750-850nm such as semiconductor laser.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**This Page Blank (uspto)**

0)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-217050

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月26日

G 03 G 5/06

3 0 2

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 単層型電子写真用感光体

⑯ 特 願 昭60-55948

⑰ 出 願 昭60(1985)3月22日

⑱ 発 明 者 大 阿 久 憲 一 小山市間々田1489-2

⑲ 発 明 者 中 野 弘 北本市西高尾8-71-15

⑳ 発 明 者 相 沢 政 男 蓮田市綾瀬8-2

㉑ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

㉒ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

単層型電子写真感光体に関する。

1. 発明の名称

〔従来の技術〕

単層型電子写真用感光体

フタロシアニン化合物が光導電性を示すことが1968

2. 特許請求の範囲

年に発見されて以来、光電変換材料として非常に多くの研

1.  $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散させて成  
る感光層を有することを特徴とする単層型電子写真用感光  
体。

究が成されてきた。近年、ノンインパクトプリンディング

2.  $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンがX線回折図において $7.5^\circ$ 、  
 $12.3^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $25.3^\circ$ 、及び $28.7^\circ$ の各ブラッグ角 $2\theta$   
で強いピークを示すチタニルフタロシアニンである特許請  
求の範囲第1項記載の電子写真用感光体。

テクノロジーの発展に伴って半導体レーザを書き込み用ヘ  
ッドとするレーザビームプリンターの開発研究が盛んに行

3. 発明の詳細な説明

なわれている。電子写真方式で用いるレーザビームプリン

〔産業上の利用分野〕

ターではまず、一様にコロナ帯電された感光体にインプ  
ット信号に基づく変調されたレーザビームを照射しトナー現

本発明は電子写真感光体に関し、さらに詳しくは、半導

像により画像形成が行なわれる。このようなレーザ記録方  
式により画質の向上が計られ、特に半導体レーザを用いる

体レーザを用いたレーザビームプリンタ等に使用される

ことより装置の単純化、小型化、また低価格化が可能とな  
るなどの利点が生ずるものと考えられる。

現在、安定に動作する半導体レーザの発振波長はほとん

どが近赤外領域( $\lambda > 780\text{nm}$ )にある。すなわちそれを用いる記録用感光体は $780\text{nm} \sim 850\text{nm}$ の波長領域において高感度を有する必要がある。この場合実用感光として要求される単色赤外光照射の半減露光量 $E_{50}$ は $10\text{erg/cm}^2$ 以下である。このような長波長域で高感度を示す光導電性物質の中でフタロシアニン化合物は特に注目されている。

従来、電子写真用感光体にはセレン、テルル、硫化カドミウム、酸化亜鉛のような無機化合物、あるいはポリN-ビニルカルバゾール、ビスアノ染料のような有機化合物が用いられている。しかしこれらは $780\text{nm} \sim 900\text{nm}$ の長波長域において十分な光感度を有するとはいえず、また近年、セレン、テルル、ヒ素の合金を用いる感光体または色素増感された硫化カドミウムを用いる感光体が $800\text{nm}$ 近辺の長波長領域において高感度を有することが報告されているが、それらはいずれも強い毒性を有し社会問題とし

146538、同57-153982、同57-141581、同57-142458、同57-14658<sup>3</sup>、同58-40798などがある。しかしながら、蒸着膜の作成には高真空排気装置を必要とし、設備費が高くなることから上記の如き有機感光体は高価格のものとならざるを得ない。

これに対し、フタロシアニンを蒸着膜としてではなく、樹脂分散層とし、これを電荷発生層として用いて、その上に電荷移動層を塗布して成る積層型感光体も検討され、このような積層型感光体としては無金属フタロシアニン(特願昭57-66963号)やインジウムフタロシアニン(特願昭58-220493号)を用いるものがありこれらは比較的高感度な感光体である。

しかしながら、積層型感光体の多くは感光体表面にコロナ放電で負の帯電を行うタイプのもので、放電に伴なりオゾンの発生、や帯電電位の環境による変化が大きい等の欠

点の環境安全性が再検討されている。またアモルファスシリコンを用いる感光体は特定のドーピング法および作成法によりその感光領域を長波長域にのばす可能性があると考えられるが、現段階では成膜速度が遅く量産性に問題があり低価格の感光体とはいえない。これまで検討が行なわれたフタロシアニン化合物の中で $780\text{nm}$ 以上の長波長域において高感度を示す化合物としては、X型無金属フタロシアニン、 $\beta$ 型銅フタロシアニン、バナジウムフタロシアニン等を挙げる事が出来る。

一方、高感度化のために、フタロシアニンの蒸着膜を電荷発生層とする積層型感光体が検討され、周期律表ⅢA族及びⅣ族の金属を中心金属とするフタロシアニンのなかで、比較的高い感度を有するものが幾つか得られている。このような金属フタロシアニンに関する文献として、例えば特願昭56-96040、同56-33977、同57-

点を有する。正のコロナ放電を行うタイプのものとしては、無金属フタロシアニンを用いた例があるが、感度は波長 $800\text{nm}$ において半減露光量 $E_{50}=13\text{erg/cm}^2$ であり(特願昭57-66963号)、いまだ実用化には至っていない。

#### [発明が解決しようとする問題点]

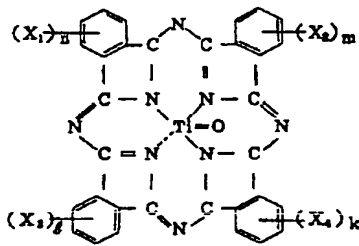
本発明の目的は、 $520 \sim 900\text{nm}$ の波長範囲内で比較的高い光感度を示し、且つ、正のコロナ帯電で使用する事ができる単層型電子写真用感光体の提供にある。

#### [問題点を解決するための手段]

本発明は $\alpha$ 型チタニウムフタロシアニンを結着剤中に分散させて成る単層型電子写真用感光体により前記の目的を達成した。

本発明で用いられるチタニウムフタロシアニンは、

一般式



(式中、 $X_1, X_2, X_3, X_4$  は各々独立的に  $C_6H_5$  又は  $Br$  を表わし、 $n, m, l, k$  は各々独立的に 0~4 の数字を表わす。) で表わされる化合物である。

本発明に用いられるチタニルフタロシアニンのうち、特に好適なものはチタニルフタロシアニン (TiOPc)、チタニルクロフタロシアニン (TiOPcCl) 及びそれらの混合物である。

本発明で使用する $\alpha$ 形のチタニルフタロシアニンは、例えば四塩化チタンとフタロジニトリルを $\alpha$ -クロロナフタ

ッドペースト法 [モザー・アンド・トーマス著「フタロシアニン化合物」(1963年発行)に記載されている $\alpha$ 形フタロシアニンを得るための処理方法]により処理した $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンのX線回折図(第1図(a))も合わせて示す。これらのX線回折図から前記の方法で得られるチタニルフタロシアニンが $\alpha$ 形であること、並びに、 $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンがブラッグ角  $2\theta = 7.5^\circ, 12.3^\circ, 16.3^\circ, 25.3^\circ$  及び  $28.7^\circ$  において比較的強いピークを示すものであることが解る。

本発明で使用するチタニルフタロシアニンは第1図の(b)又は(c)の如きX線回折図(Cu-K $\alpha$ 線)を有する $\alpha$ 形のものである。

本発明で使用する他の $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンは、ハロゲン原子又はその置換位置又はその置換数の相違にも

レン溶媒中で反応させて得られるジクロロチタニウムフタロシアニン (TiCl<sub>2</sub>Pc) をアンモニア水等で加水分解することにより製造でき、引き続いて2-エトキシエタノール、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン、モルホリン等の電子供与性の溶媒で処理することがさらに好ましい。

このようにして得られた本発明で使用する $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンのCu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折図を第1図の(b)に示す。このチタニルフタロシアニンは、X線回折図において  $7.5^\circ, 12.3^\circ, 16.3^\circ, 25.3^\circ$  及び  $28.7^\circ$  の各ブラッグ角  $2\theta$  (但し、 $\pm 0.2$  の誤差範囲を含むものとする。) で比較的強いピークを有するものである。

第1図(c)には $\alpha$ -クロロナフタレンから再結晶した $\beta$ 形チタニルフタロシアニンのX線回折図[第1図(c)]と、アジ

拘らず、それらのX線回折図には、共通の、前記5個の比較的強い特定ピークが認められる。

本発明で結着剤として使用する樹脂は、一般に電子写真用感光体の結着剤として用いられている樹脂が挙げられ、好適なものとしては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、キシレン樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、飽和ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。

本発明の感光体の感光層は、この結着剤中に前記のチタニルフタロシアニンを分散させて成るものである。

第2図に $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散して成る本発明の感光層をガラス基板上に塗設し、測定したX線回折図(Cu-K $\alpha$ 線)である。この図より結着剤に

分散させた $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンもまた前記の第1図の(b)又は(c)と同じブラッグ角の特定ピークを有することがわかる。

本発明の電子写真用感光体は、前記の $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンを必要に応じてボールミル、サンドミル或いはアトライター等の摩砕装置で微細な粒子になるまで充分摩砕して使用してもさしつかえない。その際の摩砕剤としては、通常用いられるガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナビーズが挙げられ、更に必要に応じて、食塩、重炭酸ソーダ等の摩砕助剤を用いてもさしつかえない。また摩砕時に分散媒を必要とするときは摩砕時の温度で液状のものが好ましく、例えば2-エトキシエタノール、ジクライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン、モルホリン或いはポリエチレングリコール等の如き結晶形の変化を促進しないような溶媒が挙げられる。

本発明の単層型電子写真用感光体は基板上に $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散させて成る感光層を設けたものである。

感光層の厚さは3~50 $\mu$ が好ましく、更に好ましくは5~20 $\mu$ であり、感光層中のチタニルフタロシアニンの割合は1~50重量%が好ましく、更に好ましくは10~50重量%である。

本発明の感光体の導電性支持体には、例えばアルミニウム等の金属板または金属箔、アルミニウム等の金属を蒸着したプラスチックフィルム、或は導電処理を施した紙などが用いられる。

以上のようにして得られる感光体には導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接着層またはバリヤ層を設けることができる。これらの層の材料としては、ポリアミド、ニトロセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコール等で

本発明の電子写真用感光体は、例えば、前記した微細化された $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンを適当な有機溶剤中に溶解した樹脂の溶液に加え、常法の分散機（ボールミリング、ペイントシーカー、レドデビル、超音波分散機等）により均一に分散させ、これを導電性基板上に、塗布、乾燥することにより作製できる。塗布は、通常ロールコート、ワイヤーバー、ドクターブレードなどを用いる。

適当な溶媒としては、例えば、ベンゼンや、トルエンの如き芳香族炭化水素類；アセトンや、ブタノンの如きケトン類；メチレンクロライド、やクロロホルムの如きハロゲン化炭化水素類；エチルエーテルの如きエーテル類；テトラヒドロフラン、ジオキサンの如き環状エーテル類；酢酸エチル、メチルセロソルブアセテートの如きエステル類が挙げられ、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

あり、その膜厚は1 $\mu$ 以下が望ましい。

以下、本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 〔実施例〕

##### 1. チタニルフタロシアニンの製造

フタロジニトリル40gと4塩化チタン18g及び $\alpha$ -クロロナフタレン500mlの混合物を窒素気流下240~250℃で3時間加熱攪拌して反応を完結させた。その後、戸過し、生成物であるジクロロチタニウムフタロシアニンを収得した。得られたジクロロチタニウムフタロシアニンを濃アンモニア水300mlの混合物を1時間加熱濾過し、目的物であるチタニルフタロシアニン18gを得た。生成物はアセトンにより、ソックスレー抽出器で充分洗浄を行なった。

この生成物を質量スペクトル分析したところ、チタニルフタロシアニン ( $M^{+} 610$ ) を少量含むものであった。

## II. 電子写真感光体の製造

### 実施例 1

前記 I により得た  $\alpha$  形チタニルフタロシアニンをアルミナビーズを用いたボールミルにより、6 4 時間摩砕した。その微細化チタニルフタロシアニン 3 部、ポリエステル樹脂 (「バイロン 200」、細東洋紡製) をジクロロメタン - 1, 1, 2-トリクロロエタン混合液 (6/4) に溶解した溶液 (14%) 4 2 部、ガラスビーズ 4 5 部をガラス容器に入れベイントシーカーにより 2 時間攪拌した後、乾燥膜厚が  $10 \mu$  となるようにアルミ板上に塗布し、単層型電子写真感光体を作成した。この感光体の感度を「ペーパーアナライザー - SP-428」(川口電機製作所社製) を用いて、まず感光体を暗所で印加電圧 +6 KV のコ

上に塗布し、測定した可視吸収スペクトルを第 4 図に示す。このように  $650 \text{ nm}$  と  $805 \text{ nm}$  に極大吸収を示す。また、第 2 図はこの塗料の X 線回折図である。

### 実施例 2

前記 I で得たチタニルフタロシアニン 1 部を濃硫酸 10 部に 5℃以下に保ちながら溶解し、引き続いて 2 時間攪拌を続けた。この溶液を氷水 200 部に徐々に滴下し、攪拌し、沈殿物を蒸留水で充分洗浄した。(このようにして得られた  $\alpha$  形チタニルフタロシアニンの X 線回折図が第 1 図に示される。)

このチタニウムフタロシアニンを用いて、実施例 1 と同様の方法で単層型電子写真用感光体を作成し、先と同様の方法で感光体特性を測定した。

### 比較例

前記 I で得たチタニルフタロシアニンを  $\alpha$ -クロロナフ

ロナ放電により帯電させ初期電位 ( $V_0$ ) を測定し、次に 10 秒間暗所に放置し 10 秒後の表面保持率 ( $V_{10}/V_0$ ) を測定した。ついで、タングステンランプから、その表面照度 5 ルックスで光照射を行い、表面電位が  $1/2$  又は  $1/3$  に減少するまでの時間を測定する方法で光感度  $E_{1/2}$  及び  $E_{1/3}$  を測定した。

また、同様にして露光開始後 15 秒後の表面電位 ( $V_{15}$ ) も測定した。

更に  $830 \text{ nm}$  に分光された光 (光強度  $10 \text{ mW}/\text{m}^2$ ) を照射して測定し、同様に光感度 ( $E_{1/2}$ ,  $E_{1/3}$ ) を測定した。

この感光体の分光感度は第 3 図に示すように  $520 \sim 900 \text{ nm}$  の広い範囲でレーザープリンター用感光体の実用化感度  $E_{1/2} = 10 \text{ erg}/\text{cm}^2$  ( $E_{1/3} = 0.1 \text{ cm}^2/\text{erg}$ ) を超えている。

加えて、実施例 1 と同一の塗料を透明な PET フィルム

タレンにより再結晶精製して得た  $\beta$  形チタニルフタロシアニンを用いて、実施例 1 と同様の方法で単層型電子写真用感光体を作成し、先と同様の方法で感光体特性を測定した。

以上の実施例及び比較例の感光体特性を第 1 表にまとめて掲げる。

(発明の効果)

本発明の単層型電子写真用感光体は、 $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散してなる感光層を有することにより、520～900nmの広い波長領域で高い感度を有するものであり、P型(正帯電型)感光体として優れたものである。特に700～900nm前後の光源を用いたレーザービームプリンタや液晶プリンター用の感光体として優れている。

本発明の単層型電子写真感光体は、レーザービームプリンタのみでなく、半導体レーザー等の750～850nmの光源を使用したその他の各種光記録デバイスにも応用することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、チタニルフタロシアニンのX線回折図である。

	$V_0$ (V)	$V_{10}/V_0$ (%)	タンダステンランプ照射			830nm 光照射	
			$E_{1/2}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$E_{1/2}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$V_{10}$ (V)	$E_{1/2}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$E_{1/2}$ (erg/cm <sup>2</sup> )
実施例1	600	86	0.7	0.9	8	3.6	3.9
実施例2	570	84	1.0	1.2	10	—	—
比較例	160	54	4.4	測定不可	30	—	—

(a) — アシッドペースト法処理をした $\alpha$ 形チタニルフタロシアニン

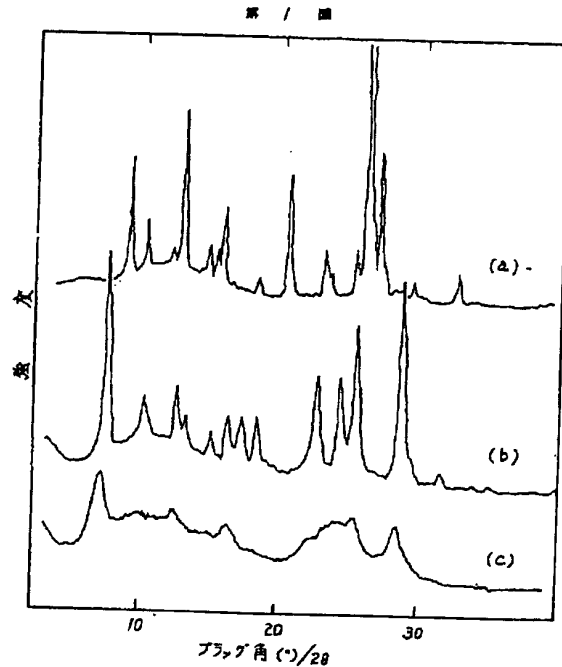
(b) —  $\alpha$ 形チタニルフタロシアニン

(c) —  $\beta$ 形チタニルフタロシアニン

第2図は、本発明の単層型電子写真用感光体の感光層のX線回折図である。

第3図は、本発明の単層型電子写真用感光体の相対分光感度を表す図である。

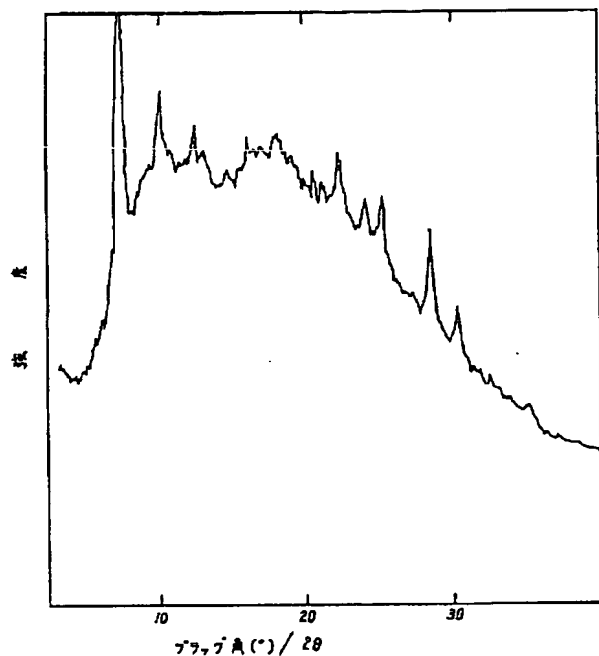
第4図は、本発明の単層型電子写真用感光体の吸収スペクトルを表す図である。



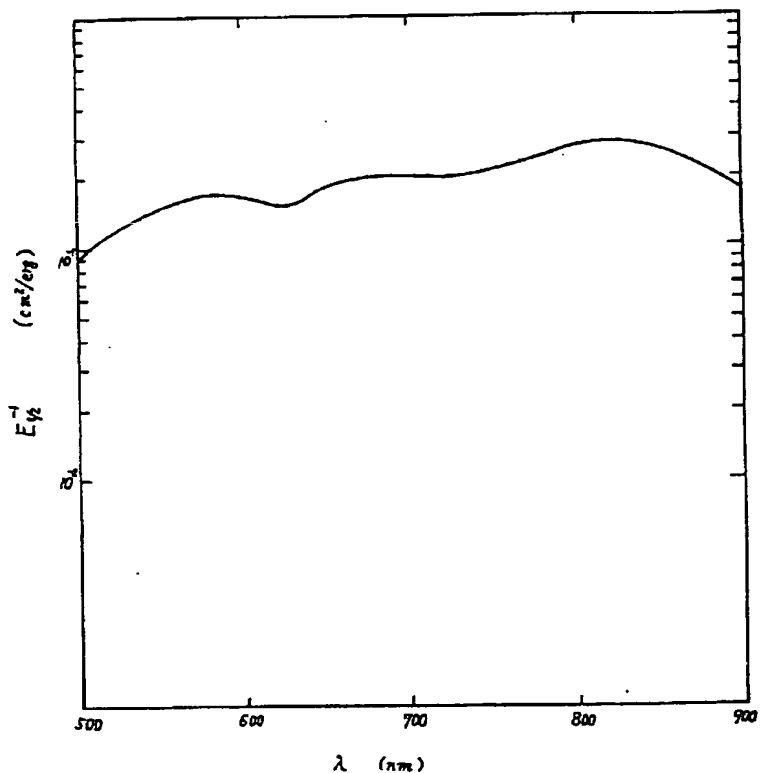
代理人 弁理士 高橋勝利



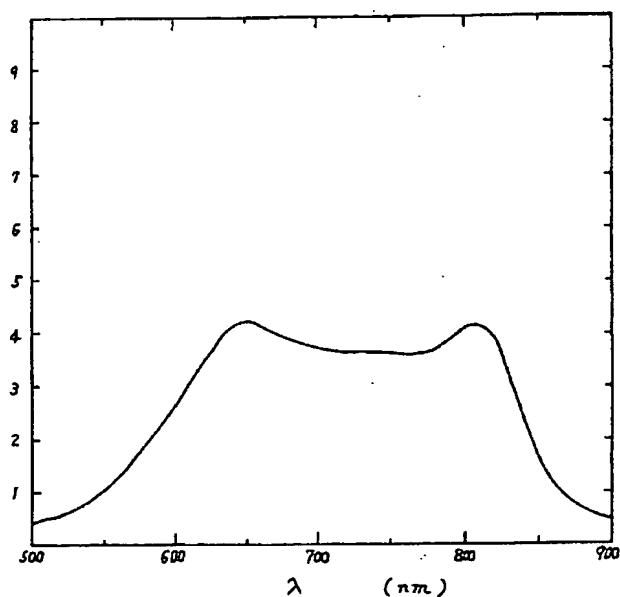
第 2 図



■ 3 ■



第 4 図



手続補正書(自発)

昭和60年 6月 7日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第55948号

2. 発明の名称

単層型電子写真用感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代 理 人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03) 272-4511 (大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄及び図面

6. 補正の内容

(1) 明細書第8頁下から1行の

「X線回折図(第1図(c))と、」の記載を

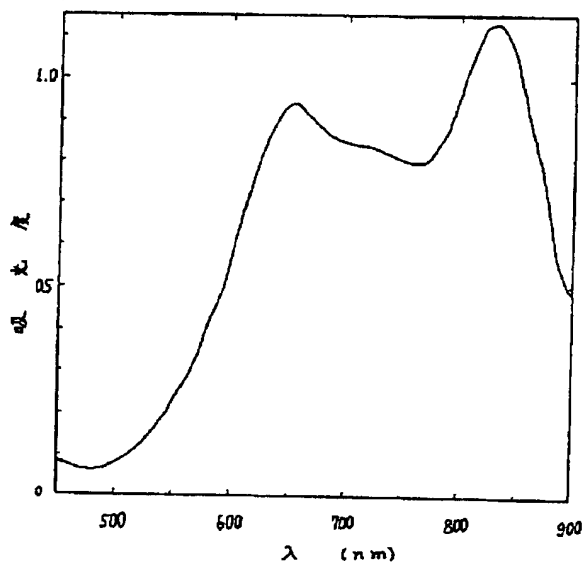
80.6.8

- 「X線回折図(第1図(a))と、」に補正する。
- (2) 明細書第9頁第4行の  
「X線回折図(第1図(a))も」の記載を  
「X線回折図(第1図(c))も」に補正する。
- (3) 明細書第14頁第4行と〔実施例〕の各欄の間に  
「尚、実施例中の「部」は断りのない限りすべて  
「重量部」を示すものとする。」を補充する。
- (4) 明細書第15頁第1～2行の  
「分析したところ、チタニルフタロシアンニン(M・  
610)」の記載を、  
「分析したところ、チタニルフタロシアンニン(M・  
576)を主成分とし、チタニルクロフタロシアン  
ニン(M・610)」に補正する。
- (5) 明細書第17頁第2行の  
「このように650nmと805nmに極大吸収」の  
記載を、  
「このように650nmと830nmに極大吸収」に  
補正する。
- (6) 明細書第19頁の第1表を別紙1の通りに補正す  
る。
- (7) 図面の第4図を別紙2の通りに補正する。
- (以 上)

表 1

	V <sub>0</sub> (V)	V <sub>10</sub> /V <sub>0</sub> (%)	タンダステンランランプ照射			830nm照射	
			E <sup>1</sup> / <sub>2</sub> (lux.sec.)	E <sup>1</sup> / <sub>2</sub> (lux.sec.)	V <sub>10</sub> (V)	E <sup>1</sup> / <sub>2</sub> (erg/cd)	E <sup>1</sup> / <sub>2</sub> (erg/cd)
実施例1	600	86	0.7	0.9	8	3.6	3.9
実施例2	570	84	1.0	1.2	10	—	—
比較例	160	54	4.4	測定不可	30	—	—

第 4 図



昭 63. 12. 8 発行

手 続 補 正 審 (自 務)

昭和 63 年 9 月 6 日

特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

昭和 60 年特許願第 55948 号 (特開 昭 61-217050 号, 昭和 61 年 9 月 26 日 発行 公開特許公報 61-2171 号掲載) については特許法第 17 条の 2 の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 6 ( 2 )

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
G03G 5/06	302	7381-2H

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和 60 年特許願第 55948 号

2. 発明の名称

単層型電子写真用感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒 174 東京都板橋区坂下三丁目 3 番 5 8 号  
(288) 大日本インキ化学工業株式会社  
代表者 川 村 茂 邦

4. 代 理 人

〒 103 東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号  
大日本インキ化学工業株式会社内  
電話 東京 (03) 272-4511 (大代表)  
(8876) 弁理士 高 橋 勝 利

5. 補正の対象

明細書全文及び図面

6. 補正の内容

(1) 明細書全文を別紙全文訂正明細書のとおり補正する。

(2) 図面の第 4 図を別紙のとおり補正する。

以 上

全文訂正明細書

1. 発明の名称

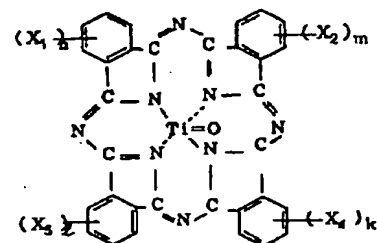
単層型電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

1.  $\alpha$  形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散させて成る感光層を有することを特徴とする単層型電子写真用感光体。

2.  $\alpha$  型チタニルフタロシアニが、

一般式



(式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  は各々独立的に Cl または Br を表わし、 $a$ 、 $m$ 、 $z$ 、 $k$  は各々独立的に 0 ~ 4 の数字を表わす。) で表わされる  $\alpha$  形チタニル

フタロシアニンである特許請求の範囲第1項記載の単層型電子写真用感光体。

3.  $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンがX線回折図において、 $7.6^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $12.6^\circ$ 、 $13.2^\circ$ 、 $15.1^\circ$ 、 $16.2^\circ$ 、 $17.2^\circ$ 、 $18.3^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $25.3^\circ$ 及び $28.6^\circ$ の各ブラッグ角 $2\theta$ でピークを有する $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンである特許請求の範囲第1項の単層型電子写真用感光体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真用感光体に関し、さらに詳しくは、可視光から近赤外光に互る広範囲の波長領域において高い光感度を有し、特に半導体レーザーを光源として用いたレーザービームプリンタ等に適した長波長光感応性の単層型電子写真用感光体に関する。

#### 〔従来の技術〕

フタロシアニン化合物が光導電性を示すことが1968年に発見されて以来、光電変換材料として非常に多くの研究が成されてきた。近年、ノ

れている。

従来、電子写真用感光体にはセレン、テルル、硫化カドミウム、酸化亜鉛のような無機化合物、あるいはポリN-ビニルカルバゾール、ビスアゾ染料のような有機化合物が用いられている。しかしこれらは780nm～900nmの長波長域において十分な光感度を有するとはいえず、また近年、セレン、テルル、ヒ素の合金を用いる感光体または色素増感された硫化カドミウムを用いる感光体が800nm近辺の長波長領域において高感度を有することが報告されているが、それらはいずれも強い毒性を有し社会問題としての環境安全性が再検討されている。またアモルファスシリコンを用いる感光体は特定のドーピング法および作成法によりその感光領域を長波長域にのばす可能性があると考えられるが、現段階では成膜速度が遅く量産性に問題があり低価格の感光体とはいえない。これまで検討が行なわれたフタロシアニン化合物の中で780nm以上の長波長域において高感度を示す化合物としては、X型無金属フタロシアニン、

インパクトプリンティングテクノロジーの発展に伴って半導体レーザーを書き込み用ヘッドとするレーザービームプリンターの開発研究が盛んに行なわれている。電子写真方式で用いるレーザービームプリンターでは先ず、一様にコロナ帯電された感光体にインプット信号に基づく変調されたレーザービームを走査露光して静電潜像を形成した後、トナー現像及び転写を行うことにより画像形成が行なわれる。このようなレーザー記録方式により画質の向上が計られ、特に半導体レーザーを用いることより装置の単純化、小型化、また低価格化が可能となるなどの利点が生ずる。

現在、安定に動作する半導体レーザーの発振波長はほとんどが近赤外領域( $\lambda > 780\text{nm}$ )にある。従って、それに用いる記録用感光体は780nm～850nmの長波長領域において高感度を有する必要がある。この場合実用感光として要求される単色赤外光照射の半波露光量 $E_{1/2}$ は $10\text{erg/cm}^2$ 以下である。このような長波長域で高感度を示す光導電性物質の中でフタロシアニン化合物は特に注目さ

る。型銅フタロシアニン、バナジルフタロシアニン等を挙げることが出来る。

一方、高感度化のために、フタロシアニンの蒸着膜を電荷発生層とする積層型感光体が検討され、周期律表Ⅲ族及びⅣ族の金属を中心金属とするフタロシアニンのなかで、比較的高い感度を有するものが幾つか得られている。このような金属フタロシアニンに関する文献として、例えば特願昭56-96040、同56-33977、同57-146538、同57-153982、同57-141581、同57-142458、同57-146538、同58-40798などがある。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、蒸着膜の作成には高真空排気装置を必要とし、設備費が高くなることから上記の如き有機感光体は高価格のものとならざるを得ない。

これに対し、フタロシアニンを分散せしめた樹脂溶液の塗装によって感光層を形成する方法によれば、製造が容易で製造コストも低減できるが、

多くの場合、高感度感光体を製造することは難しい。この方法により、フタロシアニンを分散せしめた樹脂溶液を導電性基板上に塗装することによって電荷発生層を形成し、その上に電荷輸送層を塗設して成る積層型感光体が検討されている。このような積層型感光体としては無金属フタロシアニン（特開昭58-182639号）やインジウムフタロシアニン（特開昭59-155851号）を用いたものがあり、前者は800nm以下の波長領域において比較的高い感度を有するものの、800nm以上の長波長領域において急激に感度が低下する等の欠点を有し、後者は実用化に対して感度が不充分である等の欠点を有している。

更に、積層型感光体の多くは感光体表面にコロナ放電で負の帯電を行うタイプのもので、放電に伴うオゾンの発生や帯電電位の環境による変化が大きい等の欠点を有する。コロナ放電で正の帯電を行なうタイプのものである。無金属フタロシアニンをを用いた例があるが、感度は波長800nmにおいて半減露光量  $E_{\frac{1}{2}} = 13 \text{ erg/cm}^2$  であり（特願昭

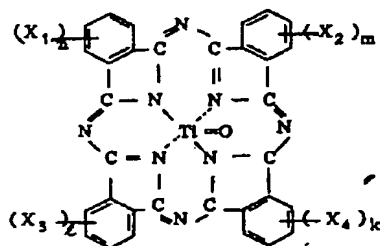
57-66963号）、いまだ実用化には至っていない。

本発明の解決課題は、上記従来技術の問題点を改良し、可視光から近赤外光に亘る500~900nmの波長領域、特に多くの半導体レーザー光の波長が存在する800~900nmの長波長領域において高い光感度を有し、且つ、正のコロナ帯電で使用することができる単層型電子写真用感光体の提供にある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明はα形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散させて成る単層型電子写真用感光体により前記の目的を達成した。

本発明で用いられるα形チタニルフタロシアニンとはα形の結晶形を有するチタニルフタロシアニンを意味し、種々の核置換体を包含するが、前記問題点を解決するためにより一層好適なものは、一般式



（式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  は各々独立的にCl又はBrを表わし、 $n$ 、 $m$ 、 $l$ 、 $k$  は各々独立的に0~4の数字を表わす。）で表わされるα形チタニルフタロシアニンである。

本発明に用いられるα形チタニルフタロシアニンのうち、特に好適なものはチタニルフタロシアニン（TiOPc）、チタニルククロフタロシアニン（TiOPcCl）及びそれらの混合物である。

本発明で使用するα形チタニルフタロシアニンは、例えば、四塩化チタンとフタロジニトリルをα-クロロナフタレン溶媒中で反応させて得られるジクロロチタニウムフタロシアニン（ $\text{TiCl}_2\text{Pc}$ ）又は四フ

ッ化チタンとフタロジニトリルをα-クロロナフタレン溶媒中で反応させて得られるジプロモチタニルフタロシアニン（ $\text{TiBr}_2\text{Pc}$ ）をビリジン、アミンの如きハロゲン化水素捕捉剤を含むアンモニア水中で加水分解した後引き続いて、2-エトキシエタノール、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ビリジン、モルホリン等の電子供与性の溶媒で処理することにより製造することができる。

このようにして得られるα形チタニルフタロシアニンのCu-Kα線を用いたX線回折図を第1図(b)に示す。このα形チタニウムフタロシアニンは、X線回折図において7.6°、10.2°、12.6°、13.2°、15.1°、16.2°、17.2°、18.3°、22.5°、24.2°、25.3°、28.6°の各ブラッグ角2θ（但し、±0.2の誤差範囲を含む。）で特性ピークを有するものである。

上記加水分解反応においてハロゲン化水素捕捉剤を使用しないときは、アシッドペースト法に従

って、加水分解生成物を濃硫酸に溶解させ、その溶解液を氷水中に注ぎ入れ、生ずる沈殿物を濾取、洗浄する方法によって $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンを製造することができる。アシッドペースト法は $\alpha$ 形フタロシアニンの一般的製造方法としてよく知られており、例えばモザー・アンド・トーマス著「フタロシアニン化合物」(1963年発行)に記載されている。このアシッドペースト法によって製造される $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンは、結晶サイズが極小サイズとなるので、そのX線回折図〔第1図(a)〕における特性ピークの出方は第1図(b)に示すごとくシャープではないが、前記電子供与性溶剤で処理すればそのX線回折図は第1図(b)と同様のシャープなものとなるものであり、また光導電特性もハロゲン化水素捕捉剤を使用する前記方法により製造される $\alpha$ 形チタニルフタロシアニン同等である。

本発明で使用する $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンは、ハロゲン原子又はその置換位置又はその置換数の相違にも拘らず、それらのX線回折図には、

共重合体、キシレン樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、飽和ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。

第2図に $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散して成る本発明の感光層をガラス基板上に塗設し、測定したX線回折図(Cu-K $\alpha$ 線)である。この図より結着剤に分散させた $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンもまた前記の第1図の(b)又は(c)と同じブラッグ角の特定ピークを有することがわかる。

本発明の電子写真用感光体は、例えば、前記した微細化された $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンを適当な有機溶剤中に溶解した樹脂の溶液に加え、常法の分散機(ボールミル、ペイントシェーカー、レッドアイビル、超音波分散機等)により均一に分散させ、これを導電性支持体上に、塗布、乾燥することにより作製できる。塗布は、通常の浸漬法及びロールコーター、ワイヤーバー、ドクターブレードなどを用いる。

共通の、前記特定ピークが認められる。

$\alpha$ 形チタニルフタロシアニンはボールミル、サンドミル或いはアトライター等の摩砕装置で微細な粒子になるまで充分摩砕して使用することが好ましい。その際、摩砕剤として、通常用いられるガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナビーズが使用でき、必要に応じて、食塩、重炭酸ソーダ等の摩砕助剤を用いることもできる。また、摩砕時に分散媒を必要とするときは摩砕時の温度で液状のものが好ましく、例えば、2-エトキシエタノール、ジクライム、ジオキササン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン、モルホリン或いはポリエチレングリコール等の如き結晶形の変化を促進しないような溶媒が使用できる。

本発明で結着剤として使用する樹脂は、一般に電子写真用感光体の結着剤として用いられている樹脂が挙げられ、好適なものとしては、例えばフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル

適当な溶媒としては、例えば、ベンゼンや、トルエンの如き芳香族炭化水素類；アセトンや、ブタノンの如きケトン類；メチレンクロライド、ヤクロロホルムの如きハロゲン化炭化水素類；エチルエーテルの如きエーテル類；テトラヒドロフラン、ジオキササンの如き環状エーテル類；酢酸エチル、メチルセロソルブアセテートの如きエステル類が挙げられ、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

本発明の単層型電子写真用感光体は導電性支持体上に $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散させて成る感光層を設けたものである。

感光層の厚さは3~50 $\mu$ が好ましく、更に好ましくは5~20 $\mu$ であり、感光層中の $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンの割合は1~50重量%が好ましく、更に好ましくは10~50重量%である。

本発明の感光体の導電性支持体には、例えばアルミニウム等の金属板、金属管または金属箔、アルミニウム等の金属を蒸着したプラスチックフィルム、或は導電処理を施した紙などが用いられる。

以上のようにして得られる感光体には導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接着層またはバリア層を設けることができる。これらの層の材料としては、ポリアミド、ニトロセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコール等であり、その膜厚は1μ以下が望ましい。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 1. α形チタニルフタロシアニンの製造

フタロジニトリル40gと4塩化チタン18g及びα-クロロナフタレン500mlの混合物を窒素気流下240～250℃で3時間加熱撹拌して反応を完結させた。その後、伊過し、生成物であるジクロロチタニウムフタロシアニンを取得した。得られたジクロロチタニウムフタロシアニンを濃アンモニア水300ml及びピリジン300mlと共に1時間加熱還流し、目的物であるα形チタニルフタロシアニン18gを得た。生成物はアセトン

期電位( $V_0$ )を測定し、次に10秒間暗所に放置し10秒後の表面保持率( $V_{10}/V_0$ )を測定した。ついで、タングステンランプから、その表面照度5ルクスで光照射を行い、表面電位が1/2又は1/5に減少するまでの時間を測定する方法で光感度 $E1/2$ 及び $E1/5$ を測定した。

また、同様にして露光開始後15秒後の表面電位( $V_{15}$ )も測定した。

更に830nmに分光された光(光強度 $10\text{mw}/\text{m}^2$ )を照射して測定し、同様に光感度( $E1/2$ 、 $E1/5$ )を測定した。

この感光体の分光感度は第3図に示すように520～900nmの広い範囲でレーザープリンター用感光体の実用化感度 $E1/2=10\text{erg}/\text{cm}^2$ ( $E1/2^{-1}=0.1\text{cm}^2/\text{erg}$ )を超えている。

加えて、実施例1と同一の塗料を透明なPETフィルム上に塗布し、測定した可視吸収スペクトルを第4図に示す。このように650nmと830nmに極大吸収を示す。また、第2図はこの塗料のX線回折図である。

により、ソックスレー抽出器で充分洗浄を行った。

この生成物を質量スペクトル分析したところ、チタニルフタロシアニン( $M^+576$ )を主成分とし、クロル化チタニルフタロシアニン( $M^+610$ )を少量含むものであった。

#### II. 電子写真用感光体の製造

##### 実施例1

前記Iにより得たα形チタニルフタロシアニンをアルミナビーズを用いたボールミルにより、64時間摩砕した。その微細化チタニルフタロシアニン3部、ポリエステル樹脂(「バイロン200」、(株)東洋紡製)をジクロロメタン/1,1,2-トリクロロエタン混合液(6/4)に溶解した溶液(14g)42部、ガラスビーズ45部をガラス容器に入れペイントシェーカーにより2時間撹拌した後、乾燥膜厚が10μとなるようにアルミ板上に塗布し、単層型電子写真感光体を作成した。この感光体の感度を「ペーパーアナライザーSP-428(川口電機製作所社製)」を用いて、まず感光体を暗所に印加電圧+6kVのコロナ放電により帯電させ初

##### 実施例2

前記Iで得たα形チタニルフタロシアニン1部を濃硫酸10部に5℃以下に保ちながら溶解し、引き続いて2時間撹拌を続けた。この溶液を氷水200部に徐々に滴下し、撹拌し、沈澱物を蒸留水で充分洗浄した。(このようにして得られたα形チタニルフタロシアニンのX線回折図が第1図(c)である。)

このα形チタニウムフタロシアニンを用いて、実施例1と同様の方法で単層型電子写真用感光体を作成し、先と同様の方法で感光体特性を測定した。

##### 比較例

前記Iで得たα形チタニルフタロシアニンをα-クロロナフタレンにより再結晶精製して得たβ形チタニルフタロシアニンを用いて、実施例1と同様の方法で単層型電子写真用感光体を作成し、先と同様の方法で感光体特性を測定した。

以上の実施例及び比較例の感光体特性を第1表にまとめて掲げる。

第 1 表

	$V_0$ (V)	$V_{10}M_0$ ( $\phi$ )	タンダステンランプ照射			830 nm 光照射	
			$E_{1/2}$ (Lux・秒)	$E_{1/5}$ (Lux・秒)	$V_{15}$ (V)	$E_{1/2}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$E_{1/5}$ (erg/cm <sup>2</sup> )
実施例 1	600	86	0.7	0.9	8	3.6	3.9
実施例 2	570	84	1.0	1.2	10	4.0	5.8
比較例	160	54	4.4	測定不可	30	-	-

第 2 図は、本発明の単層型電子写真用感光体の感光層の X 線回折図である。

第 3 図は、本発明の単層型電子写真用感光体の相対分光感度を表す図である。

第 4 図は、本発明の単層型電子写真用感光体の吸収スペクトルを表す図である。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明の単層型電子写真用感光体は、 $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散してなる感光層を有することにより、520～900 nm の広い波長領域で高い感度を有するものであり、P 型（正帯電型）感光体として優れたものである。特に 700～900 nm 前後の光源を用いたレーザービームプリンターや液晶プリンター用の感光体として優れている。

本発明の単層型電子写真感光体は、レーザービームプリンターのみでなく、半導体レーザー等の 750～850 nm の光源を使用したその他の各種光記録デバイスにも応用することができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、チタニルフタロシアニンの X 線回折図である。

- (a) …  $\beta$ 形チタニルフタロシアニン
- (b) …  $\alpha$ 形チタニルフタロシアニン
- (c) … アシッドペースト法処理をした  $\alpha$ 形チタニルフタロシアニン

第 4 図

